

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

具高效能紫外光遮蔽性之有機-無機奈米複合薄膜的製備

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-032-004-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：張正良

計畫參與人員：張誌民、鄭瑋力、王雅菱

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 8 月 28 日

Abstract

In this investigation, sol-gel method was employed to synthesis the polyurethane/titania nanocomposites and the chelating agents were added to resolve the drawbacks of the UV-shielding film nowadays such as poor and limited range of UV absorption, photodegradation and light interference effect. PU with hydroxyl side chains was synthesized to incorporate the coupling agent in order to enhance the dispersion of titania in the polymer matrix. The AcEA chelated hybrid materials do perform high and broad UV absorption observed in the experimental results, the thicker the film the higher the UV-shielding performance. With the film thickness $5\mu\text{m}$ and titania 20 wt%, ultraviolet can be cut off perfectly and the transmittance of the visible light is over 95 %. By adding 5 wt% of coupling agent, 50 wt% of titania can be incorporated in the PU matrix designed. The light interference would be low because the maximum reflect index of the hybrid materials is 1.68 which is close to that of the glass substrate.

Keywords: polyurethane/titania nanocomposites, coordination compound, UV-Shielding

一、中文摘要

本研究利用溶膠-凝膠法製備聚胺基甲酸酯/二氧化鈦抗紫外線奈米混成材料，藉由添加鈦螯合物的方式改善一般抗紫外線薄膜吸收範圍狹窄、吸收效果不佳、高光催化能力及嚴重的光干擾等問題。為改善二氧化鈦的分散性與增加添加量，本研究合成側鏈具有 OH 官能基的聚胺基甲酸酯高分子，並加入偶合劑使其一端與聚胺基甲酸酯的 OH 官能基反應，另一端與螯合物反應，使得有機高分子與無機螯合物之間能形成化學鍵結，增加無機物的分散性與添加量。以乙醯丙酮加乙醇胺系統(AcEA)製作之混成材料具有大範圍、高強度紫外光吸收，隨著膜厚增加吸收峰會有紅移現象且吸收強度也會隨之增強。無機添加量 20 wt%及膜厚 $5\mu\text{m}$ 即可 100%遮蔽紫外光且可見光的透光性可達 95%以上。由 SEM 影像看出，偶合劑添加有助於有機與無機兩相間的相容性，使無機添加量能夠提升至 50 wt%，最適當的偶合劑添加量為 5 wt%。由薄膜厚度折射率檢測儀得知材料折射率為 1.68 與玻璃基材相差不大，可有效降低鏡面反射。

關鍵詞：聚胺基甲酸酯/二氧化鈦混成材料、配位化合物、紫外光遮蔽薄膜

二、簡介

近年來隨著臭氧層被破壞，人類受到紫外線傷害而產生的疾病已日趨嚴重，據世界衛生組織(world health organization, WHO)報導，臭氧層每被破壞 10%，地面紫外線就增加 20%，臭氧濃度減少 1%，紫外線之量增加 1.7~1.9%，因此在臭氧層尚未重建之前，對阻隔紫外線產品的研究有其必要性。近年來隨著臭氧層被破壞，人類受到紫外線傷害而產生的疾病已日趨嚴重，據世界衛生組織(world health organization, WHO)報導，臭氧層每被破壞 10%，地面紫外線就增加 20%，臭氧濃度減少 1%，紫外線之量增加 1.7~1.9%，因此在臭氧層尚未重建之前，對阻隔紫外線產品的研究有其必要性。

目前發展紫外光遮蔽薄膜運用在汽車或大樓隔熱紙，主要是以添加防紫外線添加劑於材料中以達到阻隔紫外線之目的。一般防紫外線添加劑可分為有機與無

機兩類。無機類防紫外線添加劑因吸收效率較高、安全性佳且持久性較好，目前較為被廣泛使用。主要是藉由結晶性材料本身具有較高之折射率，使紫外光照射到材料表面時產生散射與反射，或是利用半導體材料價帶與傳導帶之間電子的躍遷吸收紫外光，如二氧化鈦、二氧化鋅等皆可吸收紫外光。但此類材料只能吸收與其能隙相當能量的紫外光，例如：二氧化鈦其能隙具有 3.2 eV 能量，相當於可以吸收波長 387nm 之紫外光，因此如果只添加單一種紫外光吸收劑，則其吸收範圍相當有限，所以目前一般製作的方法，大都是以添加多種吸收劑的方式來增加其紫外光吸收的範圍¹⁻⁵。另一方面，此類材料因具有較高的光催化能力¹⁻⁵，容易造成有機材料產生光催化降解，且由於薄膜的折射率與基材的折射率相差太大，會有嚴重的光干擾現象(interference effect)，造成反射光太強且透光率不足。此外分散性不良、吸收範圍狹窄等問題，都使得其在應用上有許多限制。因此，雖然無機類防紫外線添加劑有較好的吸收效果，但要如何降低光催化能力和折射率並有效提升紫外光吸收範圍，將是非常重要的課題。

本實驗使用溶膠-凝膠法(sol-gel method)製備奈米無機材料，因具備奈米尺寸，使製備之混成薄膜具有更佳的可見光透光率，且產生之二氧化鈦為非結晶相(amorphous)，所以可大幅降低光催化能力，且具有較低之折射率，如此可降低薄膜與基材間光干擾的問題。藉由添加螯合劑(chelating agent)，使其與鈦形成配位化合物(coordination compound)，利用鈦與配位基(chelating ligand)之間的電荷轉移增強吸收紫外光效果，並可大幅增加紫外光吸收範圍。經聚胺基甲酸酯結構的設計，控制其 NCO/OH 官能基之莫耳數比，讓聚胺基甲酸酯側鏈懸掛羥基(hydroxy group)，能和帶有異氰酸官能基(isocyanate group)之偶合劑(coupling agent)發生反應，使有機與無機相之間產生化學鍵結，以增加二氧化鈦的添加比例及分散性，使製備之混成薄膜具有更佳的紫外光吸收效果與可見光穿透性。

三、實驗

本研究藉由改變無機物與偶合劑添加量，探討不同無機物與偶合劑添加比例對混成薄膜的光學性質與薄膜型態之影響。以 PT_zC_y 表示樣品標號，其中：

z：表示二氧化鈦佔總固成分的重量百分比(wt%)

總固成分=PU+二氧化鈦+二氧化矽+偶合劑有機部份

y：表示偶合劑與 PU 的重量百分比

(偶合劑重量/(偶合劑重量+PU 重量))。

本實驗採用二段法製程、將 OH 價 57.2 的多元醇、1,4-BD 及 MDI 依序加入反應器，合成重量平均分子量約為 33000 的 PU。

有機/無機混成材料之製備：

1. 先將反應瓶、加熱包、冷凝管、乾燥器架好，並通入除水氮氣。
2. 取合成之 PU 置入反應瓶中，加入 DMF 使其溶解，並先預熱至 80℃，待其溫度穩定後，分別添加含不同重量百分比的偶合劑，並加入 1wt% DBU 觸媒。
3. 反應中每隔 1 小時，取反應溶液滴於 KBr 鹽片上測 FT-IR，直至 2270cm⁻¹ 的 NCO 特性峰消失即可停止反應。
4. 待反應溶液冷卻至室溫，加入已配置好之 TEOT 前驅物，於錐形瓶中以磁石攪拌進行反應，反應時間視其黏度而定。

5. 將反應物分別利用旋轉塗佈與刮刀塗佈於玻璃基材與離型紙上。旋轉塗佈的轉速由 1000rpm 至 3000rpm，塗佈時間為 30s。
6. 將已塗佈好之材料，分別於烘箱 50℃ 加熱 30min、70℃ 加熱 30min、100℃ 加熱 1h，最後於 140℃ 真空烘箱加熱 1h。
7. 將混成薄膜進行 FT-IR，SEM，TGA 及膜厚折射率檢測分析。

四、結果與討論

傅氏紅外線吸收光譜儀分析

圖 1 為不含偶合劑系統 **PT10C0~PT30C0** 的 FT-IR 圖譜，圖 2 為含偶合劑系統 **PT40C5~PT60C5** 的 FT-IR 圖譜，隨著二氧化鈦添加量的增加，Ti-O-Ti 的特性吸收峰(450~800 cm^{-1})訊號強度漸漸增強。1000-1100 cm^{-1} 與 920-950 cm^{-1} 分別是 Si-O-Si 與 Ti-O-Si 的特性吸收峰^{6,7}，由這兩個特性峰可以確定二氧化鈦與 PU 之間產生了化學鍵結。混成薄膜各官能基的特性吸收峰，整理如表 1。

場發射掃描式電子顯微鏡分析

有機-無機混成材料中有機相與無機相之間相容性的優劣，對於整個混成材料之熱性質、光學性質均有極大的影響。本研究藉由場發射掃描式電子顯微鏡來觀察二氧化鈦粒子於混成材料中之分佈情形及顆粒的大小。不含偶合劑系統二氧化鈦添加量至 30 wt%時，二氧化鈦仍相當均勻的分佈在有機相 PU 之中。**PT40C0** 系統可觀察到二氧化鈦粒子間的聚集變得相當明顯，由圖 4 中很清楚的可觀察到二氧化鈦粒子存在，且粒子大小及分佈相當不均勻，表示 PU 與二氧化鈦粒子之間的作用力，已經完全無法抵抗二氧化鈦粒子的聚集，必須藉由偶合劑的添加，使 PU 與二氧化鈦粒子間產生作用力較強的化學鍵結，來改善二氧化鈦粒子聚集的問題。偶合劑添加量至 5wt%時，無機相二氧化鈦可以相當均勻的分佈在有機相 PU 之中，如圖 5 的 **PT40C5** 系統 SEM 圖所示，由此證明添加偶合劑確實使 PU 與二氧化鈦粒子間產生了化學鍵結，而能有效的防止二氧化鈦粒子聚集。二氧化鈦含量再提升至 50 wt%時，分散性仍相當好，如圖 6 所示。判斷二氧化鈦粒子大小 <10nm。

熱重量分析(TGA)性質測試

本研究利用熱重分析儀量測混成材料之熱裂解溫度(T_d)，並藉由殘餘量的百分比檢驗各成分的理論計算含量是否正確。圖 7 是混成薄膜 **PT10C0~PT50C5** 的 TGA 圖形，混成薄膜的熱裂解溫度(T_d)隨著二氧化鈦添加量的增加自 344℃ 下降到 175℃，此現象主要是因為：(1)螯合劑配位在高溫下解離脫出，可證實薄膜製備完成之後，螯合劑仍然與鈦保持鍵結並沒有脫離；(2)隨著無機添加量的增加，混成薄膜內殘存的 Ti-OH 及 Si-OH 量也相對的變多，隨著溫度上升縮合反應會再進行，因此造成混成薄膜熱穩定性下降⁸。

薄膜折射率及厚度量測

表 2 為混成薄膜的各項光學性質分析，混成薄膜的折射率(n)由 1.560 (**PT0C0**)增加至 1.683 (**PT50C5**)，表示隨著二氧化鈦含量的增加折射率越大。本研究合成的混成薄膜的阿貝數範圍在 171.6 (**PT0C0**)~33.1 (**PT50C5**)，具有良好的光學性質。隨著二氧化鈦添加量的增加阿貝數有下降的趨勢，主要是因為二氧化鈦螯合物的吸收造成光色散而使阿貝數下降。

五、結論

1. 本研究控制 PU 高分子的 NCO/OH 官能基之莫耳數比，成功的製備出側鏈具有羥基的 PU 高分子，使得偶合劑不僅可接於 PU 高分子的頭尾兩端更可接於側鏈上，如此可增加無機分子在有機相中之分散性。同時藉由 FT-IR 與 SEM 分析證實，具有異氰酸官能基之偶合劑確實可與 PU 高分子產生化學鍵結。
2. 本研究已成功製備奈米抗紫外線薄膜，經由 SEM 影像結果得知，在不添加偶合劑情況下只能添加 30 wt% 的二氧化鈦，超過此添加量則會有粒子凝聚與相分離情況產生。如果添加 5wt% 偶合劑，可使二氧化鈦添加量增加至 50wt%，且聚胺基甲酸酯/二氧化鈦混成材料具有良好的均勻性。
3. 經由薄膜折射率量測結果，隨著二氧化鈦添加量的增加，混成薄膜折射率由 1.560 增加至 1.683，阿貝數則因為螯合物的吸收造成光色散從 171.6 下降至 33.1。

六、參考文獻

1. T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, *Thin Solid Film*, **351**, 61-65 (1999).
2. S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 1003-1008 (2001).
3. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Solid State Ionics*, **151**, 235-241 (2002).
4. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Mater. Chem. Phys.*, **75**, 39-44 (2002).
5. D. Kundu, R. Mukherjee, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1647-1649 (2003).
6. C. T. Yen, W. C. Chen, D. J. Liaw, H. Y. Lu, *Polymer*, **44**, 7079-7087 (2003).
7. W. C. Chen, L. C. Liu, P. T. Wu, P. F. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **83**, 71-77 (2004).
8. C. C. Chang, W. C. Chen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 3419-3427 (2001).

表 1 PU/TiO₂ 混成薄膜主要官能基之特性吸收峰

Frequency (cm ⁻¹)	Functional Groups
3200-3500	N-H、Ti-OH、Si-OH
1730	C=O
1606	C=C
1519	C=C(chelated)
1311	C-NH
1223	C-NH
1174	C-O-C
1074	C-O-C
1000-1100	Si-O-Si
920-950	Ti-O-Si
450-800	Ti-O-Ti

表 2 PU/TiO₂ 混成薄膜光學性質

	PT0C0	PT20C0	PT40C5	PT50C5
h ^a (nm)	6859	5195	5230	7149
n _{632.8nm} ^b	1.560	1.588	1.652	1.683
ν ^c	171.6	51.3	29.9	33.1

a: film thickness; b: refractive index; c: Abbe number.

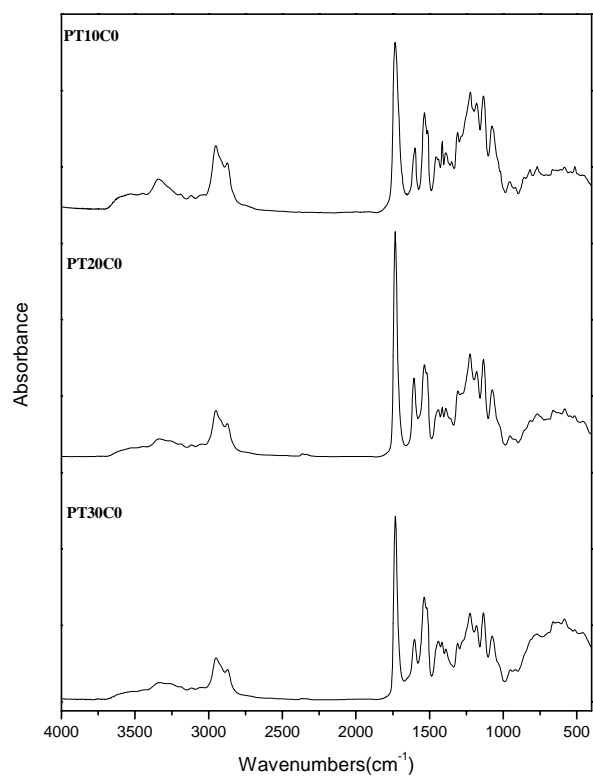


圖 1 PU/TiO₂ 混成薄膜 FT-IR 圖譜(PT10C0-PT30C0)

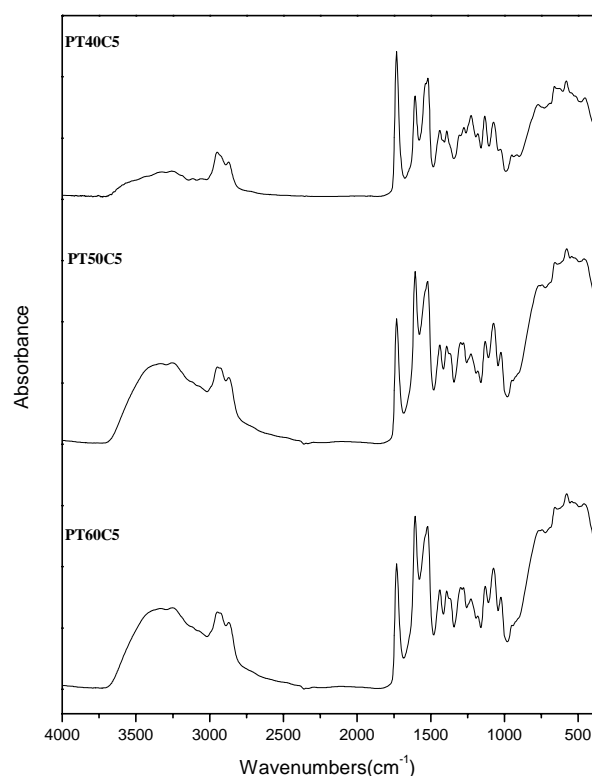


圖 2 PU/TiO₂ 混成薄膜 FT-IR 圖譜 (PT40C5-PT60C5)

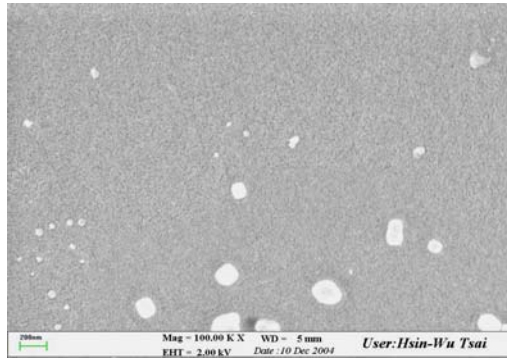


圖 3 PT40C0 之 SEM 影像(截面) 100KX

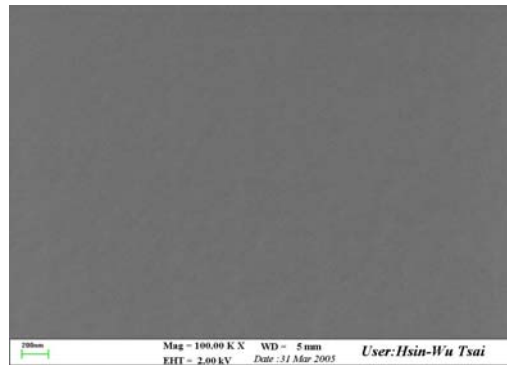


圖 4 PT40C5 之 SEM 影像(截面) 100KX

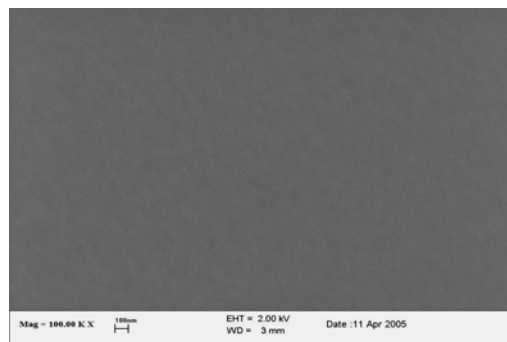


圖 5 PT50C5 之 SEM 影像(截面) 100KX

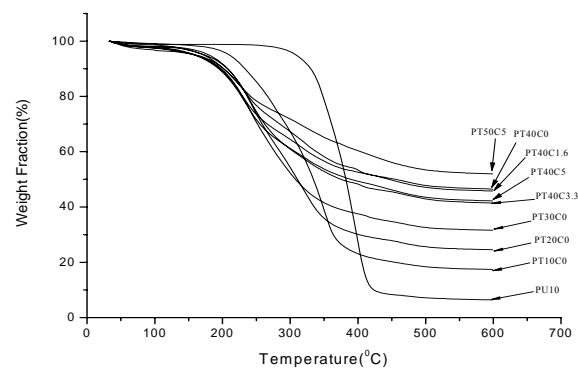


圖 6 PT10C0-PT50C5 混成薄膜之 TGA 圖形

計畫成果自評

1. 本研究研究成果與研究目標相符：

研究目標	研究成果
利用溶膠-凝膠法製備聚胺基甲酸酯/二氧化鈦抗紫外線奈米混成材料，藉由添加鈦螯合物的方式改善一般抗紫外線薄膜吸收範圍狹窄、吸收效果不佳、高光催化能力及嚴重的光干擾等問題。	由 UV-Visible 曲線得知以 AcEA 系統製作之混成材料具有大範圍、高強度紫外光吸收. 成功改善了吸收範圍狹窄、吸收效果不佳、高光催化能力及嚴重的光干擾等問題。

2. 論文發表(國內研討會一篇)

1. 黃鈺婷、張誌民、張崇學、張朝欽、張正良，2006 年，「紫外光硬化型聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化太奈米混成材料之製備」，第二十九屆高分子研討會，高雄，台灣，1 月 13-14 日。

紫外光硬化型聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化鈦奈米混成材料的製備

NSC 94-2216-E-032-004

黃鈺婷、張誌民、張崇學、張朝欽、張正良*

淡江大學化學工程與材料工程學系

Fax: 02-26209887

E-mail: chlchang@mail.tku.edu.tw

Abstract

In this investigation, we use radical chain polymerization to synthesize the poly(MSMA-co-MMA) copolymers, and then use the sol-gel method to prepare acrylate-titania hybrid materials. The effects of the ratio of titania on the morphology, thermal and optical properties of the hybrid materials were investigated. The results showed that titania disperses uniformly on the hybrid material. The thermal stability of the prepared hybrid films increased with the increasing titania. The optical properties, UV-Vis, UV absorption range from 270nm to 300nm with the increasing of titania content. To subjoin trifunctional monomer (TMPTA) can increase the hardness of hybrid materials.

Keywords: UV curing, sol-gel, acrylate-titania hybrid materials, poly(MSMA-co-MMA)

一、中文摘要

本實驗是先利用自由基聚合合法合成 Poly(MSMA+MMA) 預聚物，再利用溶膠-凝膠法，將 TBOT 水解、縮合後產生的無機成分二氧化鈦(TiO_2) 導入高分子中，製備壓克力-二氧化鈦混成材料。之後再加入光起始劑、交聯劑製成有機-無機混成之混成材料。本實驗探討隨著無機物(TBOT)含量的增加對薄膜的結構、特性、熱性質、機械性質(硬度)及光學性質(折射率、透光率)的影響。場放射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察二氧化鈦於混成材料，二氧化鈦在混合材料中分散性很好、緻密性極佳。混成材料的熱裂解溫度(T_d)隨無機物含量的增加而降低。隨著無機物添加量的增加，紫外光區域的吸收呈現紅移(red shift)的現象，而折射率逐漸提升。硬度方面，添加三官能基壓克力(TMPTA)及適量的無機物(TBOT)將提升混成材料的硬度。

關鍵字：紫外光硬化、溶膠-凝膠、壓克力-二氧化鈦混成材料

二、簡介

本實驗選擇用紫外光硬化方法形成硬膜，因聚合性單體本身是帶有雙鍵的單體，加入光起始劑，加以混合而成為光學薄膜塗料，經 UV 光照射即可交聯硬化成膜，此種塗料優點如下：(1)硬化時間短，降低製造成本；(2)不會污染環境；(3)可長期儲存，使用年限長(4)可應用在熱敏感的塗料基材。

溶膠(sol)是指粒徑小於100nm的膠體顆粒均勻分散於液體中；而凝膠(gel)則為網狀交聯結構物。溶膠凝膠法是指將分散之膠體粒子加以交聯化或金屬烷氧化合物經水解縮合後而得到的網狀結構物。金屬烷氧化物(M(OR)_x)對水相當敏感，過多或過快與水反應，會使水解縮合反應太快，而形成氧化物(MO_x)粒子沉澱¹。通常會以下列兩種方式來降低的水解或縮合反應速率，(1)加入無機酸，如鹽酸(HCl)(2)加入螯合劑。金屬螯合物因為受到立體障礙的因素，烷氧基(OR)較不易受到水的攻擊²⁻⁴，因此金屬螯合物比金屬烷氧化物更穩定。

法國 Perrin 等人利用四丁氧基鈦(TBOT)與醋酸(AcOH)進行螯合半定量分析實驗，其結果指出有機酸螯合劑添加

量超過臨界值後，並不會所有的醋酸都與鈦進行配位，部分醋酸會與四丁氧基鈦發生分子間酯化反應，產生沉澱⁵。當 r ($r=\text{AcOH/Ti mole ratio}$) 值超過 1 時，則實驗值開始偏離理論曲線(虛線)，所以在本實驗設定 $r = 0.8$ 。

在本專題實驗中，將以溶膠-凝膠法製備混成材料，由於四丁氧基鈦(TBOT)水解與縮合反應速率非常快，容易產生凝膠(gel)的情形，為了降低反應速率，利用醋酸(acetic acid)與四丁氧基鈦(TBOT)螯合配位。最後添加多官能基單體及光起始劑經由紫外光硬化，成為緊密網狀結構的混成材料。

三、實驗

Poly(MMA-MSMA)預聚物之合成

1. 熱聚合反應裝置架設完畢後，先通氮氣 15 分鐘。
2. 秤取 MMA、MSMA 及溶劑 THF (莫爾比 MMA:MSMA:THF = 3:1:22)，置入反應瓶中。
3. 將 BPO 加入少量 THF 以磁石攪拌溶解
$$\frac{\text{BPO}}{\text{MMA} + \text{MSMA}} = 3.75 \text{ mole \%}$$
4. 加熱至 60°C，待溫度穩定後，逐滴加入 BPO 溶液。
5. 起始劑加入後，反應開始進行，此時溫度維持在 60°C，反應時間為 110 分鐘。

Polyacrylate/ TiO_2 混成材料之製備

1. 將 TBOT 加入溶劑 THF 中，以磁石攪拌均勻，將醋酸水溶液與 Poly(MMA-MSMA)依序加入，在室溫下進行水解縮合反應 2 個小時。
2. 水解縮合完成後，加入三官能基壓克力單體 TMPTA 及光起始劑 Irgacure651，在室溫下攪拌約 10 分鐘，即可 spin-coating (轉速為 3000rpm) 在玻璃片上，然後經由 UV-curing (500J/m² x 6 次) 乾燥硬化，由於加熱可促使縮合反應更完全，於是抽真空烘烤 1 小時溫度為 150°C，即可得到 Polyacrylate/ TiO_2 混成材料薄膜。
3. 塊材的製備，將混成材料倒入鐵氟龍裡，先置於 70°C 烘烤趕走大部份溶劑，再將置入真空烘箱裡，溫度為 150°C 烘烤 1 小時。

四、結果與討論

傅氏紅外線吸收光譜(FTIR)之鑑定與分析

相關官能基之變化情形。圖 2 分別為 TiO_2 20%-50% 水解縮合之 FTIR 圖譜，320 cm^{-1} ~700 cm^{-1} 為 Ti-O-Ti 吸收峰區域，600 cm^{-1} ~700 cm^{-1} 為 Ti-O-Ti 的強吸收峰，而在 320 cm^{-1} ~360 cm^{-1} 則呈現 Ti-O-Ti 的中弱強度吸收峰。而在 3350 cm^{-1} 左右一寬的吸收峰乃為羥基，主要為 Ti-OH 及 Si-OH 的拉伸振動的吸收峰。943 cm^{-1} 則為 TBOT 與 MSMA 反應生成的 Ti-O-Si 之吸收峰，1100 cm^{-1} 左右會有 Si-O-Si 的吸收訊號，1549 cm^{-1} 與 1447 cm^{-1} 為醋酸螯合的吸收位置。由前面文獻可以判斷，本實驗螯合是屬於 bidentate bridging 或 bidentate chelating ($\Delta \nu = 102 \text{ cm}^{-1}$)。從圖 2 可觀察出，二氧化鈦含量從 20% 到 50%，C=C 及 C=O 的吸收峰逐漸減弱，由於在本實驗設 AcOH/TBOT=0.8 mole%，所以隨著 TBOT 添加

量的增加，醋酸(AcOH)與TBOT間的整合鍵結會隨著增加，因此醋酸整合位置的吸收峰逐漸增強，以致於C=C及C=O吸收峰不明顯。圖3分別為TiO₂ 20%混成材料添加光起始劑與交聯劑，經預烤、紫外線硬化處理之FTIR圖譜，C=C的消失，顯示單體部分的雙鍵幾乎完全反應，證實了硬化反應的產生。

紫外線吸收光譜(UV-Vis)分析

圖4為混成材料Polyacrylate/TiO₂在 $\lambda=270\sim800\text{nm}$ 間的透光率，若沒有添加TBOT，在紫外光區域的穿透率可達95%，而在可見光範圍的穿透率亦可達約100%。添加TBOT之混成材料約在270nm~300nm左右會有紫外光吸收，隨著TBOT的添增(TiO₂ 20%至50%)，紫外光吸收位置由270nm逐漸移到300nm，主要原因是隨著TBOT添加量的增加，造成二氧化鈦發生凝聚現象，使得二氧化鈦粒子的尺寸漸增，其能隙能量將漸減，而有紅移效應(Red shift)⁶⁻⁷。在可見光範圍皆可達約100%穿透，證明薄膜於可見光範圍有良好的透光性，也說明了本實驗所合成的二氧化鈦顆粒能均勻分散於壓克力高分子間。

薄膜折射率分析

本實驗製備之薄膜厚度約在1000nm~1300nm左右，表2為混成材料薄膜的各項光學性質分析，薄膜的折射率在 $\lambda=486\text{nm}$ 、589nm、633nm的折射率，顯示不論在何處波長折射率隨著二氧化鈦含量的增加而升高，本實驗採 $\lambda=633\text{nm}$ 所測得的折射率與文獻做比較，可觀察出本實驗所得之折射率與文獻中所得之折射率的上升趨勢是相當符合，詳見表3，由表3數據可得到本實驗所製備高二氧化鈦含量的折射率較高，表示經由實驗所生成的二氧化鈦比例較文獻佳。圖5可觀察出折射率隨著無機(TBOT)含量的增加而提升，經實驗結果得知折射率與二氧化鈦含量成線性關係。

阿貝數(Abbe number, ν)， $\nu=(n_D-1)/(n_F-n_C)$ 代表材料的折射率對於波長的分散性， n_C 、 n_D 及 n_F 則分別是在光波波長為656nm、589nm及486nm的折射率，分散性越窄則越不容易引起色像差。由表2所示，阿貝數隨著TBOT含量的增加而逐漸降低，主要原因是TBOT含量越多，容易產生二氧化鈦凝聚形成較大的粒子，造成光散射嚴重而使阿貝數降低。一般光學材料阿貝數須大於30才符合標準。本研究合成的混成材料薄膜的阿貝數範圍在62(TiO₂=0%)~31(TiO₂=50%)，具有良好的光學性質。

場放射掃描式電子顯微鏡(FESEM)分析

圖6與圖7分別為TiO₂ 20 wt% SEM表面與截面圖，由圖中可觀察出二氧化鈦在混合材料中分散性很好、緻密性極佳，未產生無機粒子聚集。圖8與圖9分別為TiO₂ 40 wt%與50 wt% SEM截面圖，隨著無機成份(TBOT)的提高，二氧化鈦顆粒有變大的現象，但是其分佈仍相當均勻。從SEM截面圖可得知本實驗所製備的混成材料經由紫外光乾燥硬化後，不論從表面或截面都清楚的觀察出整個樣品為緊密之結構。

熱重損失(TGA)分析

混成薄膜的熱裂解溫度(T_d)如表4所示，隨著二氧化鈦添加量的增加自273°C下降到253°C，此現象主要是因為：(1)整合劑的裂解所造成，可證實薄膜製備完成之後，整合劑仍然與鈦保持鍵結並沒有脫離；(2)隨著無機添加量的增加，混成薄膜內殘存的Ti-OH、Si-OH量也相對的變多，隨著溫度上升縮合反應會再進行，因此造成混成薄膜熱穩定性下降。圖10為Poly(MSMA+MMA)與Poly(MSMA+MMA+TMPTA)熱裂解，由一次微分後得知Poly(MSMA+MMA)有三段裂解，分別為263°C、318°C及389°C，有三段裂解主要是因為在

熱聚合部分屬於任意聚合(Random Polymerization)，形成的預聚物可能為PMMA、PMSMA及P(MSMA+MMA)，所以造成三段裂解溫度。而Poly(MSMA+MMA+TMPTA)一次微分後有兩段裂解溫度，分別為263°C及429°C，第一段裂解溫度主要是來自線性高分子的裂解；第二段裂解溫度主要是因為由於添加三官能基壓克力(TMPTA)的影響，造成高分子形成網狀結構(crosslink)，提高了高分子的耐熱性質。

圖11為Polyacrylate/TiO₂之熱裂解，一次微分後裂解溫度有三大段，第一段為210°C~400°C此為高分子的裂解溫度，由於立體障礙的關係高分子沒辦法全部與無機部份相接，所以才造成此段溫度的裂解；第二段為410°C~430°C此為加入交聯劑(TMPTA)所構成網狀結構的裂解溫度；第三段為430°C~500°C此為混成材料有機-無機之間的裂解溫度。比較理論值TiO₂殘餘量與反應後實際的殘餘量，可明顯的看出當無機氧化物增加時，TGA的char yield比理論值來得高，主要是因為在600°C時大部份有機高分子皆已裂解，但有些高分子鏈被無機網狀結構所包覆著，所以在600°C，反應後實際的殘餘量會比理論值TiO₂殘餘量高。

鉛筆硬度與密著度

在此實驗所使用的基材為PET材質，未添加TBOT所製備的材料與有添加TBOT的混成材料做比較，鉛筆硬度由3H(TiO₂ 0%)提高到4H(TiO₂ 20%~40%)，隨著TiO₂含量的提高，鉛筆硬度沒有明顯的提升，維持在4H的硬度。當混成材料中無機成份與有機成份各佔一半比例時(TiO₂=50%)，由於無機成份含量太多造成薄膜易脆及韌性差，此時的硬度降為2H，膜硬度不佳。經過密著度測試，發現塗膜與基材間的密著性相當好，表示塗膜與基材間能夠良好結合，可作為保護作用，詳見5。

五、結論

1. 本研究利用MSMA搭起有機與無機間的橋樑，使得Poly(MMA+MSMA)與二氧化鈦間形成穩定的共價鍵之化學鍵結，因而使混成材料在熱性質(熱裂解溫度)、機械性質及光學性質方面皆有明顯的提升。
2. 在光學性質方面，製備之混成材料在可見光範圍內其穿透率高達100%；而折射率也逐漸提升，在 $\lambda=633\text{nm}$ 時，從1.492(TiO₂=0%)增加到1.666(TiO₂=50%)，可得知折射率與二氧化鈦含量成線性關係。
3. 由SEM影像的結果得知，二氧化鈦在聚合物中之分散性十分均勻，雖然隨著無機物添加量的增加，二氧化鈦發生聚集使得粒子有變大的現象，但是粒子的分佈與大小都還是相當均勻。
4. 熱性質方面，藉由TGA檢測可得知，有機-無機材料的裂解溫度隨著無機物含量的增加而提高，從437°C(TiO₂=20%)提升到463°C(TiO₂=50%)，為一良好耐熱混成材料。
5. 在混成材料裡添加多官能基壓克力(TMPTA)及適量無機物(TBOT)有助提升薄膜硬度，在旋轉塗佈每秒2000轉下所製備的薄膜而言，由3H(TiO₂=0%)提高至5H(TiO₂=20%~40%)。
6. 本實驗基材取用PET材質，經過密著度測試，發現塗膜與基材間的密著性質相當好。

六、參考文獻

1. J. Blanchard, F. Ribot, C. Sanchez, P. V. Bellot, A. Trokiner, J. of Non-Cryst. Solids, 265, 83-971 (2000).
2. U. Schubert, S. Tewinkel, R. Lamber, Chem. Mater., 8, 2047-2055 (1996).
3. A. Kayan, J. Inorg. Organomet. polym., 13, (2003).

4.K. Egawa, K. Suzaki, Y. Sugahara, J. Sol-Gel Sci. Tech., 30, 83-88 (2004).
5.F. X. Perrin, V. Nguyen, J. L. Vernet, J. Sol-Gel Sci. Techn., 28, 205-215 (2003).
6.Q. Zhang, L. Gao and J. Guo, Appl. Cata. B, 26, 207 (2000).
7.M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem, 91, 4305 (1987).
8.L. H. Lee, W. C. Chen, Chem. Mater, 13, 1137-1142 (2001).

表 1 TiO₂溶膠試藥與交聯劑莫耳組成

TiO ₂ (wt%)	TBOT	THF ^a	H ₂ O	AcOH	TMPTA	Irgacure 651	Solid Content (wt%)
20	1.53	23.56	1.53	1.22	0.80	0.061	20
30	2.62	27.40	2.62	2.10	0.80	0.061	20
40	4.07	32.50	4.07	3.26	0.80	0.061	20
50	6.10	39.63	6.10	4.88	0.80	0.061	20

a:THF 的添加是為了控制固成分為 20wt%。

表 2 Polyacrylate-TiO₂ 之折射率與阿貝數

Polyacrylate-TiO ₂					
TiO ₂ (%)	486nm(n _F)	589nm(n _D)	633nm	656nm(n _C)	Abbe
0	1.499	1.493	1.492	1.491	62
20	1.533	1.528	1.525	1.523	54
30	1.586	1.578	1.577	1.576	57
40	1.648	1.639	1.637	1.637	54
50	1.685	1.670	1.666	1.664	31

表 3 本實驗折射率與文獻做比較

	T0	T20	T30	T40	T50
n ^a (633nm)	1.491	1.531	1.533	1.590	1.612
n ^b (633nm)	1.492	1.525	1.577	1.637	1.666

a:取自文獻的折射率數據^b:本實驗所得之折射率數據。

表 4 混成材料之裂解溫度與殘餘量

Sample	T _d (°C)	溫度 (°C)	600°C residue(%)
P(MSMA+MMA)	248	263	2.3
		318	
		389	
P(MSMA+MMA+TMPTA)	261	263	10.6
		429	
TiO ₂ 20%	273	221	35.2
		426	
		437	
TiO ₂ 40%	259	234	45.85
		414	
		446	
TiO ₂ 50%	253	222	50.5
		418	
		463	

表 5 硬度與密著度測試表(3000rps)

TiO ₂ (%)	硬度	密著度
0	3H	佳(100%)
20	4H	佳(100%)
30	4H	佳(100%)
40	4H	佳(100%)
50	2H	佳(100%)

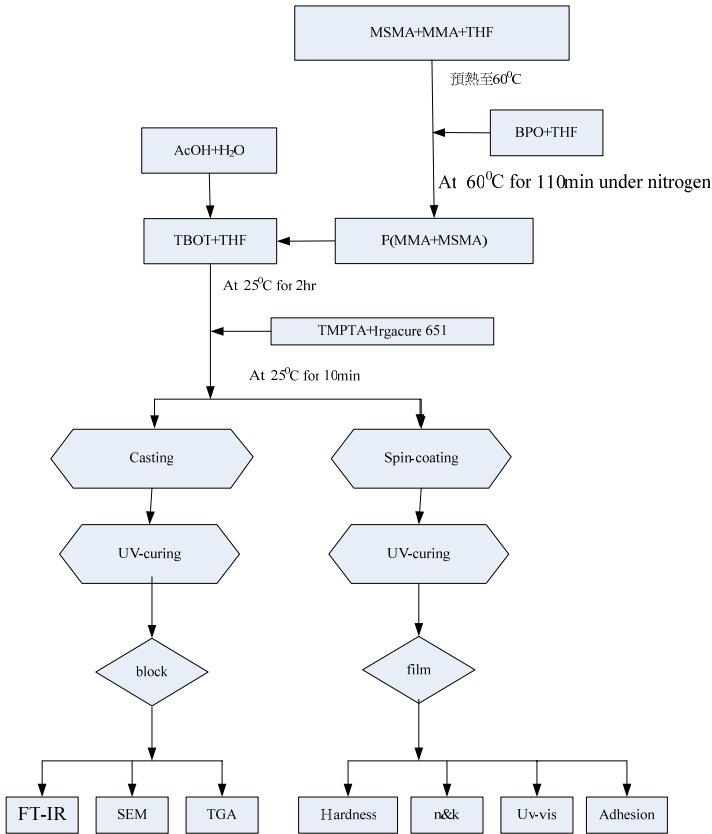


圖 1 Polyacrylate 混成材料之製備及測試流程

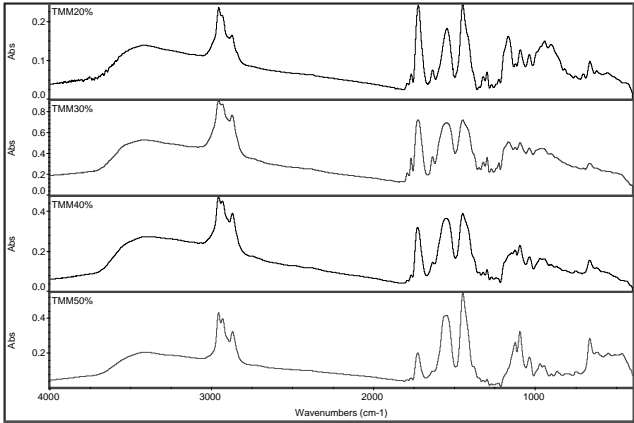


圖 2 TiO₂ 20%-50%水解縮合之 FTIR 圖譜

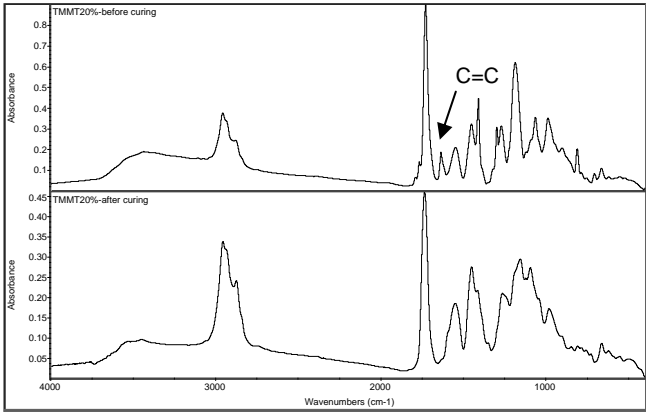


圖 3 TiO₂ 20% 熱聚合之 FTIR 圖譜

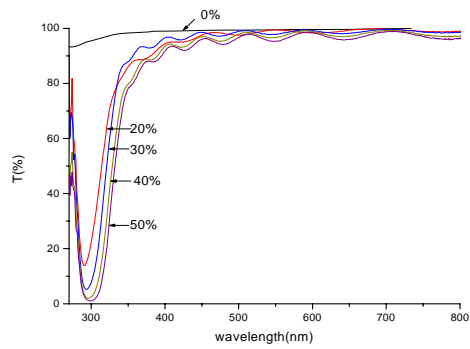


圖 4 混成材料 Polyacrylate/TiO₂ 之 UV-Vis 穿透圖

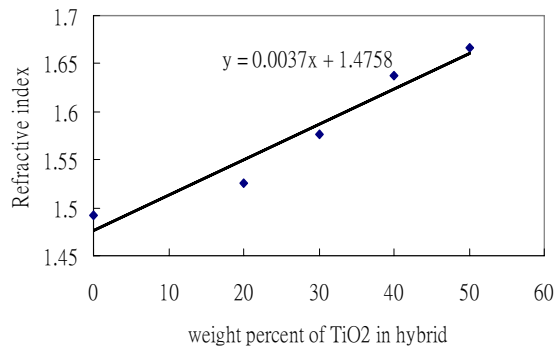


圖 5 混成材料 Polyacrylate/TiO₂ 之折射率圖

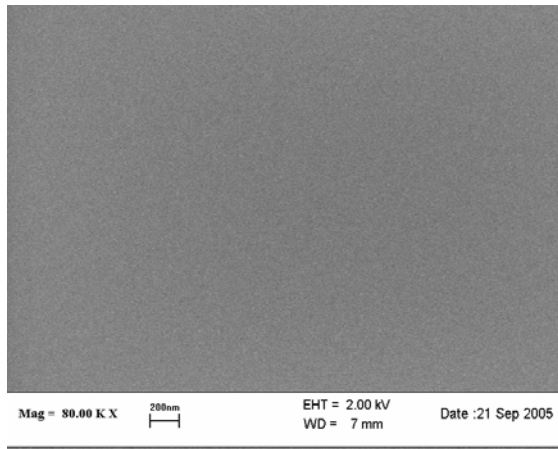


圖 6 TiO₂ 20%之 SEM 影像(表面): 80KX

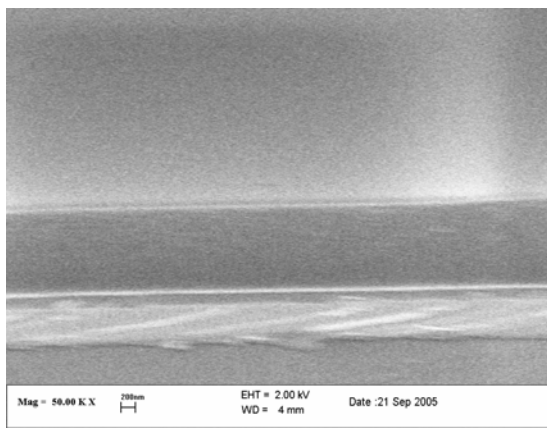


圖 7 TiO₂ 20%之 SEM 影像(截面): 50KX

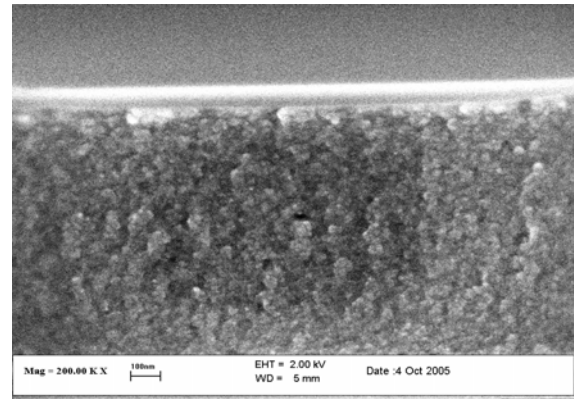


圖 8 TiO₂ 40%之 SEM 影像(截面): 200KX

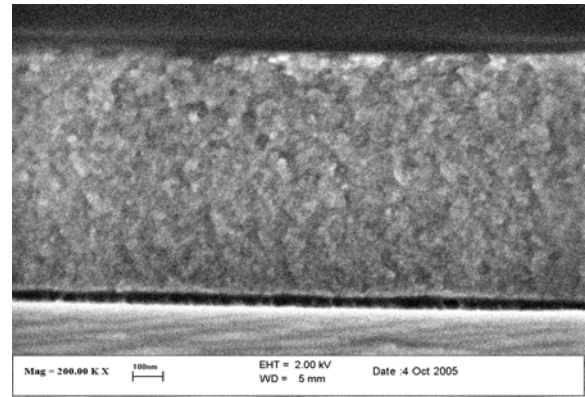


圖 9 TiO₂ 50%之 SEM 影像(截面): 200KX

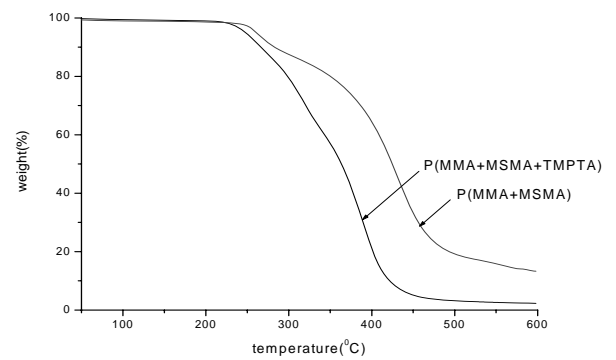


圖 10 Poly(MSMA+MMA)與 Poly(MSMA+MMA+TMPTA)之熱裂解

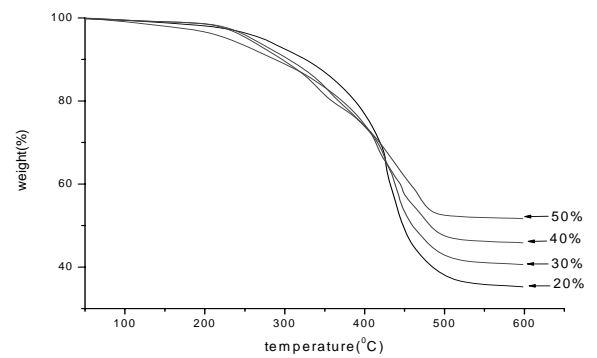


圖 11 Polyacrylate/TiO₂ 之熱裂解

Abstract

In this investigation, sol-gel method was employed to synthesis the polyurethane/titania nanocomposites and the chelating agents were added to resolve the drawbacks of the UV-shielding film nowadays such as poor and limited range of UV absorption, photodegradation and light interference effect. PU with hydroxyl side chains was synthesized to incorporate the coupling agent in order to enhance the dispersion of titania in the polymer matrix. The AcEA chelated hybrid materials do perform high and broad UV absorption observed in the experimental results, the thicker the film the higher the UV-shielding performance. With the film thickness $5\mu\text{m}$ and titania 20 wt%, ultraviolet can be cut off perfectly and the transmittance of the visible light is over 95 %. By adding 5 wt% of coupling agent, 50 wt% of titania can be incorporated in the PU matrix designed. The light interference would be low because the maximum reflect index of the hybrid materials is 1.68 which is close to that of the glass substrate.

Keywords: polyurethane/titania nanocomposites, coordination compound, UV-Shielding

一、中文摘要

本研究利用溶膠-凝膠法製備聚胺基甲酸酯/二氧化鈦抗紫外線奈米混成材料，藉由添加鈦螯合物的方式改善一般抗紫外線薄膜吸收範圍狹窄、吸收效果不佳、高光催化能力及嚴重的光干擾等問題。為改善二氧化鈦的分散性與增加添加量，本研究合成側鏈具有 OH 官能基的聚胺基甲酸酯高分子，並加入偶合劑使其一端與聚胺基甲酸酯的 OH 官能基反應，另一端與螯合物反應，使得有機高分子與無機螯合物之間能形成化學鍵結，增加無機物的分散性與添加量。以乙醯丙酮加乙醇胺系統(AcEA)製作之混成材料具有大範圍、高強度紫外光吸收，隨著膜厚增加吸收峰會有紅移現象且吸收強度也會隨之增強。無機添加量 20 wt%及膜厚 $5\mu\text{m}$ 即可 100%遮蔽紫外光且可見光的透光性可達 95%以上。由 SEM 影像看出，偶合劑添加有助於有機與無機兩相間的相容性，使無機添加量能夠提升至 50 wt%，最適當的偶合劑添加量為 5 wt%。由薄膜厚度折射率檢測儀得知材料折射率為 1.68 與玻璃基材相差不大，可有效降低鏡面反射。

關鍵詞：聚胺基甲酸酯/二氧化鈦混成材料、配位化合物、紫外光遮蔽薄膜

二、簡介

近年來隨著臭氧層被破壞，人類受到紫外線傷害而產生的疾病已日趨嚴重，據世界衛生組織(world health organization, WHO)報導，臭氧層每被破壞 10%，地面紫外線就增加 20%，臭氧濃度減少 1%，紫外線之量增加 1.7~1.9%，因此在臭氧層尚未重建之前，對阻隔紫外線產品的研究有其必要性。近年來隨著臭氧層被破壞，人類受到紫外線傷害而產生的疾病已日趨嚴重，據世界衛生組織(world health organization, WHO)報導，臭氧層每被破壞 10%，地面紫外線就增加 20%，臭氧濃度減少 1%，紫外線之量增加 1.7~1.9%，因此在臭氧層尚未重建之前，對阻隔紫外線產品的研究有其必要性。

目前發展紫外光遮蔽薄膜運用在汽車或大樓隔熱紙，主要是以添加防紫外線添加劑於材料中以達到阻隔紫外線之目的。一般防紫外線添加劑可分為有機與無

機兩類。無機類防紫外線添加劑因吸收效率較高、安全性佳且持久性較好，目前較為被廣泛使用。主要是藉由結晶性材料本身具有較高之折射率，使紫外光照射到材料表面時產生散射與反射，或是利用半導體材料價帶與傳導帶之間電子的躍遷吸收紫外光，如二氧化鈦、二氧化鋅等皆可吸收紫外光。但此類材料只能吸收與其能隙相當能量的紫外光，例如：二氧化鈦其能隙具有 3.2 eV 能量，相當於可以吸收波長 387nm 之紫外光，因此如果只添加單一種紫外光吸收劑，則其吸收範圍相當有限，所以目前一般製作的方法，大都是以添加多種吸收劑的方式來增加其紫外光吸收的範圍¹⁻⁵。另一方面，此類材料因具有較高的光催化能力¹⁻⁵，容易造成有機材料產生光催化降解，且由於薄膜的折射率與基材的折射率相差太大，會有嚴重的光干擾現象(interference effect)，造成反射光太強且透光率不足。此外分散性不良、吸收範圍狹窄等問題，都使得其在應用上有許多限制。因此，雖然無機類防紫外線添加劑有較好的吸收效果，但要如何降低光催化能力和折射率並有效提升紫外光吸收範圍，將是非常重要的課題。

本實驗使用溶膠-凝膠法(sol-gel method)製備奈米無機材料，因具備奈米尺寸，使製備之混成薄膜具有更佳的可見光透光率，且產生之二氧化鈦為非結晶相(amorphous)，所以可大幅降低光催化能力，且具有較低之折射率，如此可降低薄膜與基材間光干擾的問題。藉由添加螯合劑(chelating agent)，使其與鈦形成配位化合物(coordination compound)，利用鈦與配位基(chelating ligand)之間的電荷轉移增強吸收紫外光效果，並可大幅增加紫外光吸收範圍。經聚胺基甲酸酯結構的設計，控制其 NCO/OH 官能基之莫耳數比，讓聚胺基甲酸酯側鏈懸掛羥基(hydroxy group)，能和帶有異氰酸官能基(isocyanate group)之偶合劑(coupling agent)發生反應，使有機與無機相之間產生化學鍵結，以增加二氧化鈦的添加比例及分散性，使製備之混成薄膜具有更佳的紫外光吸收效果與可見光穿透性。

三、實驗

本研究藉由改變無機物與偶合劑添加量，探討不同無機物與偶合劑添加比例對混成薄膜的光學性質與薄膜型態之影響。以 PT_zC_y 表示樣品標號，其中：

z：表示二氧化鈦佔總固成分的重量百分比(wt%)

總固成分=PU+二氧化鈦+二氧化矽+偶合劑有機部份

y：表示偶合劑與 PU 的重量百分比

(偶合劑重量/(偶合劑重量+PU 重量))。

本實驗採用二段法製程、將 OH 價 57.2 的多元醇、1,4-BD 及 MDI 依序加入反應器，合成重量平均分子量約為 33000 的 PU。

有機/無機混成材料之製備：

1. 先將反應瓶、加熱包、冷凝管、乾燥器架好，並通入除水氮氣。
2. 取合成之 PU 置入反應瓶中，加入 DMF 使其溶解，並先預熱至 80℃，待其溫度穩定後，分別添加含不同重量百分比的偶合劑，並加入 1wt% DBU 觸媒。
3. 反應中每隔 1 小時，取反應溶液滴於 KBr 鹽片上測 FT-IR，直至 2270cm⁻¹ 的 NCO 特性峰消失即可停止反應。
4. 待反應溶液冷卻至室溫，加入已配置好之 TEOT 前驅物，於錐形瓶中以磁石攪拌進行反應，反應時間視其黏度而定。

5. 將反應物分別利用旋轉塗佈與刮刀塗佈於玻璃基材與離型紙上。旋轉塗佈的轉速由 1000rpm 至 3000rpm，塗佈時間為 30s。
6. 將已塗佈好之材料，分別於烘箱 50℃ 加熱 30min、70℃ 加熱 30min、100℃ 加熱 1h，最後於 140℃ 真空烘箱加熱 1h。
7. 將混成薄膜進行 FT-IR，SEM，TGA 及膜厚折射率檢測分析。

四、結果與討論

傅氏紅外線吸收光譜儀分析

圖 1 為不含偶合劑系統 **PT10C0~PT30C0** 的 FT-IR 圖譜，圖 2 為含偶合劑系統 **PT40C5~PT60C5** 的 FT-IR 圖譜，隨著二氧化鈦添加量的增加，Ti-O-Ti 的特性吸收峰(450~800 cm^{-1})訊號強度漸漸增強。1000-1100 cm^{-1} 與 920-950 cm^{-1} 分別是 Si-O-Si 與 Ti-O-Si 的特性吸收峰⁶⁻⁷，由這兩個特性峰可以確定二氧化鈦與 PU 之間產生了化學鍵結。混成薄膜各官能基的特性吸收峰，整理如表 1。

場發射掃描式電子顯微鏡分析

有機-無機混成材料中有機相與無機相之間相容性的優劣，對於整個混成材料之熱性質、光學性質均有極大的影響。本研究藉由場發射掃描式電子顯微鏡來觀察二氧化鈦粒子於混成材料中之分佈情形及顆粒的大小。不含偶合劑系統二氧化鈦添加量至 30 wt%時，二氧化鈦仍相當均勻的分佈在有機相 PU 之中。**PT40C0** 系統可觀察到二氧化鈦粒子間的聚集變得相當明顯，由圖 4 中很清楚的可觀察到二氧化鈦粒子存在，且粒子大小及分佈相當不均勻，表示 PU 與二氧化鈦粒子之間的作用力，已經完全無法抵抗二氧化鈦粒子的聚集，必須藉由偶合劑的添加，使 PU 與二氧化鈦粒子間產生作用力較強的化學鍵結，來改善二氧化鈦粒子聚集的問題。偶合劑添加量至 5wt%時，無機相二氧化鈦可以相當均勻的分佈在有機相 PU 之中，如圖 5 的 **PT40C5** 系統 SEM 圖所示，由此證明添加偶合劑確實使 PU 與二氧化鈦粒子間產生了化學鍵結，而能有效的防止二氧化鈦粒子聚集。二氧化鈦含量再提升至 50 wt%時，分散性仍相當好，如圖 6 所示。判斷二氧化鈦粒子大小 <10nm。

熱重量分析(TGA)性質測試

本研究利用熱重分析儀量測混成材料之熱裂解溫度(T_d)，並藉由殘餘量的百分比檢驗各成分的理論計算含量是否正確。圖 7 是混成薄膜 **PT10C0~PT50C5** 的 TGA 圖形，混成薄膜的熱裂解溫度(T_d)隨著二氧化鈦添加量的增加自 344℃ 下降到 175℃，此現象主要是因為：(1)螯合劑配位在高溫下解離脫出，可證實薄膜製備完成之後，螯合劑仍然與鈦保持鍵結並沒有脫離；(2)隨著無機添加量的增加，混成薄膜內殘存的 Ti-OH 及 Si-OH 量也相對的變多，隨著溫度上升縮合反應會再進行，因此造成混成薄膜熱穩定性下降⁸。

薄膜折射率及厚度量測

表 2 為混成薄膜的各項光學性質分析，混成薄膜的折射率(n)由 1.560 (**PT0C0**)增加至 1.683 (**PT50C5**)，表示隨著二氧化鈦含量的增加折射率越大。本研究合成的混成薄膜的阿貝數範圍在 171.6 (**PT0C0**)~33.1 (**PT50C5**)，具有良好的光學性質。隨著二氧化鈦添加量的增加阿貝數有下降的趨勢，主要是因為二氧化鈦螯合物的吸收造成光色散而使阿貝數下降。

五、結論

1. 本研究控制 PU 高分子的 NCO/OH 官能基之莫耳數比，成功的製備出側鏈具有羥基的 PU 高分子，使得偶合劑不僅可接於 PU 高分子的頭尾兩端更可接於側鏈上，如此可增加無機分子在有機相中之分散性。同時藉由 FT-IR 與 SEM 分析證實，具有異氰酸官能基之偶合劑確實可與 PU 高分子產生化學鍵結。
2. 本研究已成功製備奈米抗紫外線薄膜，經由 SEM 影像結果得知，在不添加偶合劑情況下只能添加 30 wt% 的二氧化鈦，超過此添加量則會有粒子凝聚與相分離情況產生。如果添加 5wt% 偶合劑，可使二氧化鈦添加量增加至 50wt%，且聚胺基甲酸酯/二氧化鈦混成材料具有良好的均勻性。
3. 經由薄膜折射率量測結果，隨著二氧化鈦添加量的增加，混成薄膜折射率由 1.560 增加至 1.683，阿貝數則因為螯合物的吸收造成光色散從 171.6 下降至 33.1。

六、參考文獻

1. T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, *Thin Solid Film*, **351**, 61-65 (1999).
2. S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, K. Tahira, S. Yoshida, R. Li, S. Yin, T. Sato, *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 1003-1008 (2001).
3. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Solid State Ionics*, **151**, 235-241 (2002).
4. R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Mater. Chem. Phys.*, **75**, 39-44 (2002).
5. D. Kundu, R. Mukherjee, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1647-1649 (2003).
6. C. T. Yen, W. C. Chen, D. J. Liaw, H. Y. Lu, *Polymer*, **44**, 7079-7087 (2003).
7. W. C. Chen, L. C. Liu, P. T. Wu, P. F. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **83**, 71-77 (2004).
8. C. C. Chang, W. C. Chen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **39**, 3419-3427 (2001).

表 1 PU/TiO₂ 混成薄膜主要官能基之特性吸收峰

Frequency (cm ⁻¹)	Functional Groups
3200-3500	N-H、Ti-OH、Si-OH
1730	C=O
1606	C=C
1519	C=C(chelated)
1311	C-NH
1223	C-NH
1174	C-O-C
1074	C-O-C
1000-1100	Si-O-Si
920-950	Ti-O-Si
450-800	Ti-O-Ti

表 2 PU/TiO₂ 混成薄膜光學性質

	PT0C0	PT20C0	PT40C5	PT50C5
h ^a (nm)	6859	5195	5230	7149
n _{632.8nm} ^b	1.560	1.588	1.652	1.683
ν ^c	171.6	51.3	29.9	33.1

a: film thickness; b: refractive index; c: Abbe number.

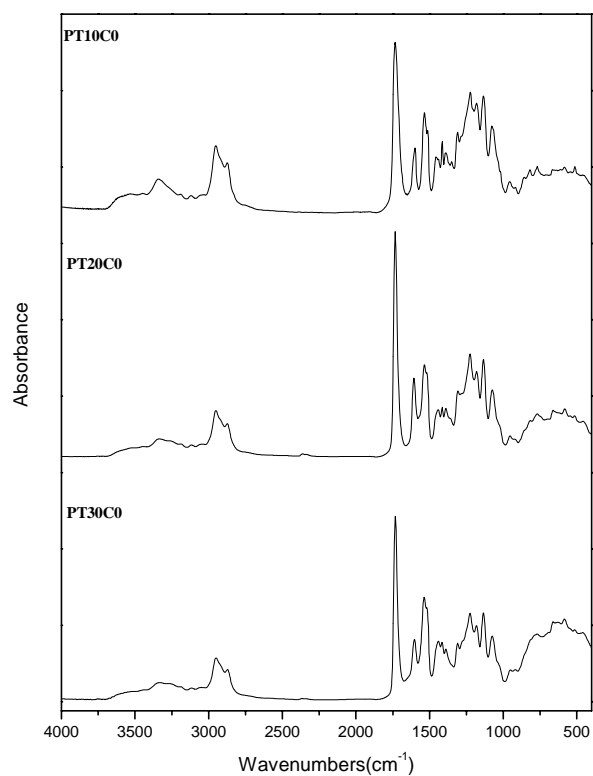


圖 1 PU/TiO₂ 混成薄膜 FT-IR 圖譜(PT10C0-PT30C0)

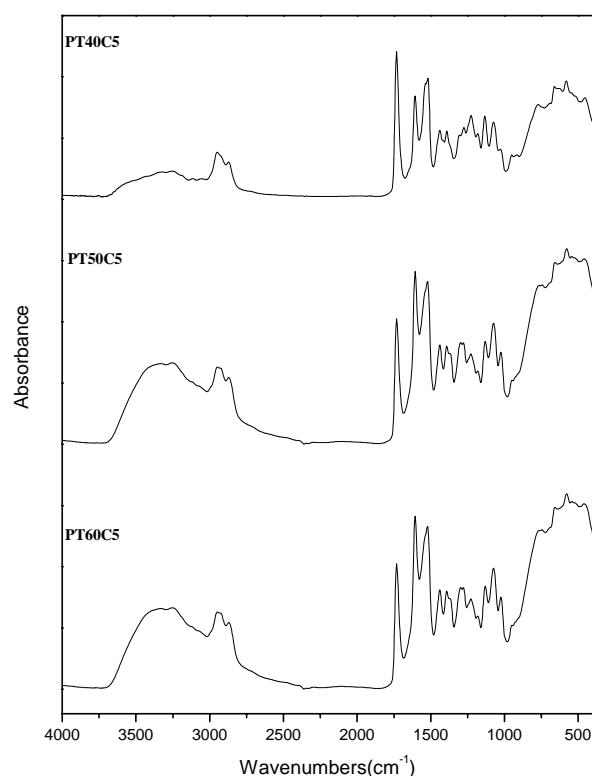


圖 2 PU/TiO₂ 混成薄膜 FT-IR 圖譜 (PT40C5-PT60C5)

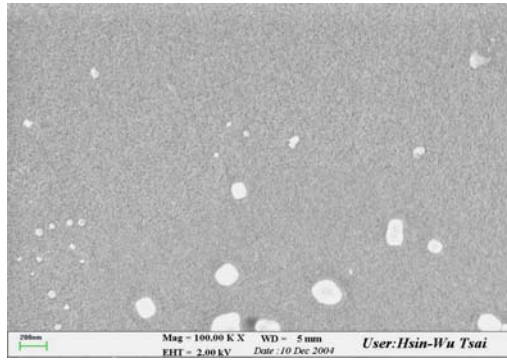


圖 3 PT40C0 之 SEM 影像(截面) 100KX

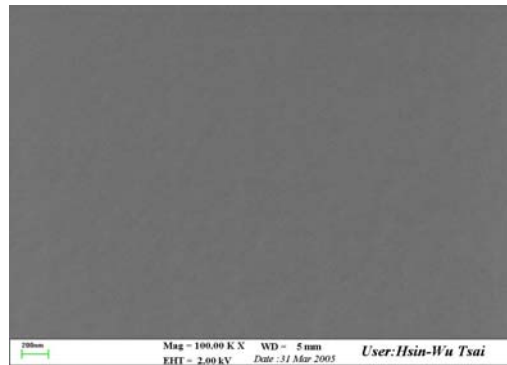


圖 4 PT40C5 之 SEM 影像(截面) 100KX

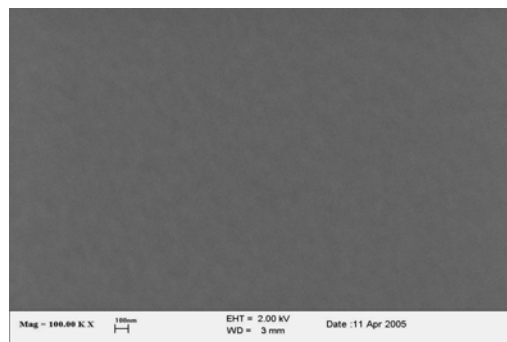


圖 5 PT50C5 之 SEM 影像(截面) 100KX

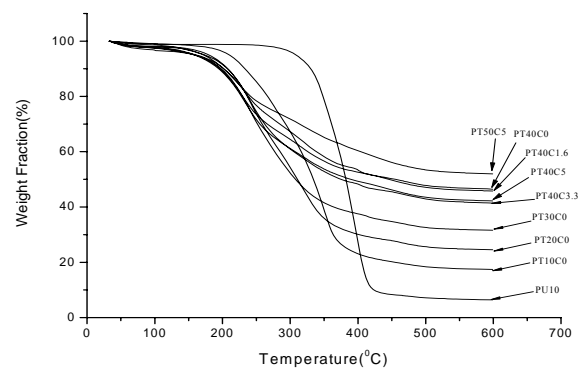


圖 6 PT10C0-PT50C5 混成薄膜之 TGA 圖形

計畫成果自評

1. 本研究研究成果與研究目標相符：

研究目標	研究成果
利用溶膠-凝膠法製備聚胺基甲酸酯/二氧化鈦抗紫外線奈米混成材料，藉由添加鈦螯合物的方式改善一般抗紫外線薄膜吸收範圍狹窄、吸收效果不佳、高光催化能力及嚴重的光干擾等問題。	由 UV-Visible 曲線得知以 AcEA 系統製作之混成材料具有大範圍、高強度紫外光吸收. 成功改善了吸收範圍狹窄、吸收效果不佳、高光催化能力及嚴重的光干擾等問題。

2. 論文發表(國內研討會一篇)

1. 黃鈺婷、張誌民、張崇學、張朝欽、張正良，2006 年，「紫外光硬化型聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化太奈米混成材料之製備」，第二十九屆高分子研討會，高雄，台灣，1 月 13-14 日。